

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/004891 A1

(51) 国際特許分類7: B01J 21/06, B01D 53/94, B01J 23/58, 32/00, F01N 3/28 (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE,Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008713

(22) 国際出願日: 2003年7月9日 (09.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-200224 2002年7月9日 (09.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田直美 (NODA,Naomi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鈴木純一 (SUZUKI,Junichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST CARRIER AND CATALYST BODY

(54) 発明の名称: 触媒用担体及び触媒体

(57) Abstract: A catalyst carrier having a ceramic base containing mainly a ceramic and a precoat layer provided on the surface of the ceramic base, wherein the precoat layer contains not less than 30 (mass %) of titanium oxide ( $TiO_2$ ). A catalyst body produced by loading such a catalyst carrier with a catalyst containing one or both of an alkali metal and alkaline-earth metal. The catalyst carrier is hardly deteriorated by the loaded alkali metal and/or alkaline-earth metal, and the catalyst body has a carrier that is hardly deteriorated by the loaded alkali metal and/or alkaline-earth metal.(57) 要約: セラミックスを主成分とするセラミックス基体と、その表面に配設されるプレコート層とを有する触媒用担体であって、プレコート層が、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を30 (質量%) 以上含有する触媒用担体。そして、このような触媒用担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持した触媒体。担持したアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属による劣化を生じ難い触媒用担体、及び担持したアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属によって担体が劣化を生じ難い触媒体を提供する。

WO 2004/004891 A1

## 明 紹 書

## 触媒用担体及び触媒体

## 技術分野

本発明は、担持したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属による劣化を生じ難い触媒用担体、及び担持したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属によって担体が劣化を生じ難い触媒体に関する。

## 背景技術

近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン霧囲気下で、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効果的に浄化できるNO<sub>x</sub>吸蔵触媒が実用化された。NO<sub>x</sub>吸蔵触媒に用いられるNO<sub>x</sub>吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類等が知られており、特にBaはNO<sub>x</sub>吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温度領域でのNO<sub>x</sub>吸蔵能力に優れるKの添加が試みられつつある。

ところで、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒は、通常、NO<sub>x</sub>吸蔵成分を含む触媒層を、コーチェライトのような酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけLi、Na、K、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコーチェライト担体は、アルカリ金属等と反応してクラックが発生する等の問題がある。

## 発明の開示

上記課題を解決する本発明の触媒用担体及び触媒体は、以下に示す通りである。

[1] セラミックスを主成分とするセラミックス基体と、その表面に配設されたプレコート層とを有する触媒用担体であって、前記プレコート層が、酸化チタ

ン ( $TiO_2$ ) を 30 (質量%) 以上含有することを特徴とする触媒用担体。

[2] 前記  $TiO_2$  の少なくとも一部が、ルチル型  $TiO_2$  である [1] に記載の触媒用担体。

[3] 前記ルチル型  $TiO_2$  の、前記  $TiO_2$  に対する含有割合が、50 (質量%) 以上である [2] に記載の触媒用担体。

[4] 単位体積当たりの前記プレコート層の質量 (プレコート層の質量/触媒用担体の体積) が 5~200 (g/リットル) である [1] ~ [3] のいずれかに記載の触媒用担体。

[5] 前記セラミックスが、コーチェライトである [1] ~ [4] のいずれかに記載の触媒用担体。

[6] 前記セラミックス基体が、ハニカム構造体である [1] ~ [5] のいずれかに記載の触媒用担体。

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の触媒用担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持した触媒体。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒用担体は、セラミックス基体の表面に、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設したため、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したときに、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制できる。そのため、セラミックス基体が劣化し難くなる。そして、本発明の触媒体は、触媒用担体としてセラミックス基体の表面に、 $TiO_2$  を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設したものを使用し、それにアルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したため、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制でき、セラミックス基体が劣化し難くなる。

次に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本実施の形態の触媒用担体は、セラミックスを主成分とするセラミックス基体の表面に、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設した触媒用担体である。

本実施の形態の触媒用担体は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したときに、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制することにより、セラミックス基体の劣化が抑制される。そのため、 $TiO_2$ の含有割合がプレコート層全体の質量に対して 30 (質量%) より小さいと、セラミックス基体との反応抑制効果が不十分となり、セラミックス基体が劣化し易くなるため好ましくない。

プレコート層に含有される  $TiO_2$  の割合は、好ましくは 70 (質量%) 以上、さらに好ましくは 90 (質量%) 以上、特に好ましくは 95 (質量%) 以上である。 $TiO_2$  の含有割合が高いほど、触媒がセラミックス基体と反応することをより抑制することができるため好ましい。95 (質量%) 以上であれば、触媒にアルカリ金属が多量に含まれる場合でも、好適に反応抑制効果を発現する。

プレコート層に含有される  $TiO_2$  は、ルチル型  $TiO_2$ 、アナタース型  $TiO_2$  及び非晶質の  $TiO_2$  が混在したものであってもよいが、少なくとも一部がルチル型  $TiO_2$  であることが好ましい。そして、その割合としては、 $TiO_2$  全体に対して 50 (質量%) 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 70 (質量%) であり、特に好ましいのは 90 (質量%) 以上である。ルチル型  $TiO_2$  はアナタース型  $TiO_2$  と比較すると、緻密なプレコート膜を形成し易いため、効果的にアルカリ金属等とセラミックス基体との反応を抑制することができる。また、一般に比表面積が小さいため、耐熱性が高い。

ルチル型  $TiO_2$  (粉末) と非晶質の  $TiO_2$  とが混在した場合には、非晶質の  $TiO_2$  がバインダーの役割をして、ルチル型  $TiO_2$  (粉末) の粒子間をつなぐことにより、緻密化するため好ましい。

また、アナタース型  $TiO_2$  は、高温でルチル型  $TiO_2$  に相転移するため、原料にアナタース型  $TiO_2$  を含有させておき、熱処理によりルチル型  $TiO_2$  に相転移させることにより、ルチル型  $TiO_2$  を所定量含有するプレコート層を形成してもよい。

プレコート層は、複数層から構成され、各層に異なる結晶構造のTiO<sub>2</sub>を配してもよい。例えば、2層構造である場合、セラミックス基体側の層には主としてルチル型TiO<sub>2</sub>、且つ触媒を担持する側の層には主としてアナタース型TiO<sub>2</sub>を配するのも、好適な実施形態の一つである。

プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>は、その原料が、TiO<sub>2</sub>粉末等のTiを含有する粉末、Tiを含む溶液（熱処理によって分解し、TiO<sub>2</sub>が生成し、TiO<sub>2</sub>以外の成分が残存しないものが好ましい）及びTiO<sub>2</sub>ゾルからなる群から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。そして、TiO<sub>2</sub>を使用する場合には、そのTiO<sub>2</sub>の製造方法は、一般に工業的に実施されている、塩素法または硫酸法のいずれであってもよいが、塩素法が高純度のTiO<sub>2</sub>を得られるため好ましい（硫酸法では硫酸痕が残存する）。

プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>の原料として、TiO<sub>2</sub>粉末を使用する場合には、有機及び／または無機バインダーと併用することが好ましい。有機バインダーは熱処理後にTiO<sub>2</sub>以外の痕跡を残さない点で好ましく、無機バインダーは粒子間をつないでプレコート層を緻密化させる作用がある点で好ましい。特に、無機バインダーとしてTiO<sub>2</sub>ゾルを用いることにより、プレコート層中のTiO<sub>2</sub>分率を高めることができる。

更に、TiO<sub>2</sub>粉末を使用する場合には、TiO<sub>2</sub>粉末の平均粒子径が3(μm)以下が好ましく、より好ましくは1(μm)以下、更に好ましくは0.5(μm)以下である。3(μm)を超えるとプレコート層の緻密性が不十分となる。

0.5(μm)とすると、無機バインダー等を使用しなくても十分な緻密性が得られる。また、TiO<sub>2</sub>粉末のBET比表面積は60(m<sup>2</sup>/g)以下であることが好ましく、更に好ましくは、30(m<sup>2</sup>/g)以下である。60(m<sup>2</sup>/g)を超えると、耐食性に劣る場合がある。

プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>の原料として、TiO<sub>2</sub>ゾルを使用する場合には、TiO<sub>2</sub>ゾルがプレコートに適した粘性を有し且つ粒子が小さいので、緻密なプレコート層を成形し易いというメリットを享受できる。また、これを他の無機バインダーや有機バインダーと併用することも好ましい。また、プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>の原料として、Tiを含む溶液を使用した場合には、セ

ラミックス基体にウォッシュコートしたときに、開気孔の細部まで浸透する一方、一回のプレコート作業でプレコートできる量が少なくなることがある。そのため、Tiを含む溶液にTiO<sub>2</sub>粉末やTiO<sub>2</sub>ゾルを混合することが好ましい。

TiO<sub>2</sub>粉末等の粉末原料にTiO<sub>2</sub>ゾルを併用（混合）する場合、TiO<sub>2</sub>ゾルの配合量は、TiO<sub>2</sub>ゾル中のTiO<sub>2</sub>の量が、粉末原料100質量部に対して、0.5～50質量部であることが好ましい。更に好ましくは1～40質量部、特に好ましくは5～30質量部である。0.5質量部未満では、添加効果が少なくなることがあり、50質量部を超えると乾燥や熱処理による体積収縮が大きくなるため、プレコート層がひび割れやすくなることがある。この場合、調湿乾燥など、複雑且つ時間のかかる手法が必要となる。5～30質量部であれば、高い効果を維持しつつ、通常の手法での乾燥・熱処理が保たれる。

プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>以外の成分としては、Si、Al、Zr、Ce、P、W、Mg及びFeからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含む物質が好ましい。これらは、単独酸化物やTiを含まない複合酸化物等のTi化合物とは独立した化合物として存在してもよいし、Tiとの複合酸化物として存在してもよい。また、Tiとの複合酸化物と、単独酸化物等との混合物であってもよい。例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の特性である耐食性を触媒用担体に付与することができる。また、Tiとの複合酸化物を形成する場合には、新たな有効な特性を発現する可能性もある。コート時には互いに別個の化合物を混合等して用い、後の熱処理工程で複合酸化物を生成させる方法も、緻密なプレコート層が得られて好ましい。

プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>以外の成分の原料形態としては、粉末及び溶液を使用することができる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>等のゾルとして使用可能な原料については、ゾルを使用することが好ましい。適度な粘性と熱処理後の緻密性を有するためである。

プレコート層に含有されるTiO<sub>2</sub>以外の成分は、一つの層内に混在していてもよいし、プレコート層が複数層から構成される場合には、異なる層に分配されていてもよい。異なる層に分配される場合には、一つの層に一つの成分がそれぞれ含まれていてもよいし、一つの層に複数の成分がそれぞれ含まれていてもよい

が、各成分の特性が各層毎にそれぞれ有効に発現されるように構成することが好ましい。

プレコート層中のアルカリ金属の合計の含有割合が、プレコート層に対して、0.1 (質量%) 以下であることが好ましく、更に好ましくは、0.01 (質量%) 以下である。0.1 (質量%) を超えると、耐食性に劣る場合がある。

プレコート層は、触媒用担体の単位体積当たりの質量 (プレコート層の質量/触媒用担体の体積) が 5~200 (g/リットル) であることが好ましい。更に好ましくは、20~150 (g/リットル)、特に好ましくは、60~100 (g/リットル) である。5 (g/リットル) 未満であると、プレコート効果が不十分であることがあり、200 (g/リットル) を超えると上に重ねて触媒をウォッシュコートする際に目詰まりの問題を生じることがある。60~100 (g/リットル) とすると、セラミックス基体が気孔率 30 % を超える多孔質であっても十分にプレコート層が形成され、且つプレコートによる圧力損失増大及び熱容量増加が許容範囲に抑えられる。

本実施の形態の触媒用担体に用いられるセラミックス基体の形状は、特に限定されず、モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑制効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔 (セル) で構成されるハニカム形状のセラミックス基体 (ハニカム状基体) を用いた場合に、最も効果が大きい。

ハニカム状基体の材質としては、コーチェライト、ムライト、アルミナ、炭化珪素等のセラミックス質のもの、Fe-Cr-Al 合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したもの等に、好適に適用できるが、中でも Li、Na、K、Ca と反応しやすいコーチェライトからなる担体を用いた場合に、最も劣化抑制効果が大きい。基体が多孔質の場合には、プレコート材はセル壁表面上にプレコート層を形成するのみならず、基体の開気孔内にも入るが、アルカリ金属等と基体との反応抑制効果に何ら悪影響を与えるものではなく、逆に基体を緻密化させて一層効果を高める場合もある。

ハニカム状基体の貫通孔形状 (セル形状) は、円形、多角形、コルゲート型等

の任意の形状でよい。また、ハニカム状基体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

ハニカム状基体のセル密度も特に限定されないが、6～1500（セル／平方インチ）（0.9～233セル／cm<sup>2</sup>）の範囲のセル密度であることが、触媒用担体に使用するセラミックス基体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000μmの範囲が好ましい。特に、20～200μmの薄壁の場合、担持される触媒からハニカム状基体の壁厚の中心までアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高く、劣化抑制効果も大きい。

本実施の形態の触媒用担体は、所定のTi含有原料をセラミックス基体にウォッシュコートし、乾燥させてプレコート層を形成（固定化）することにより得られるが、このときの乾燥温度は100～200℃が好ましい。100～200℃で十分に固定化され、後に触媒スラリーをウォッシュコートする際に、一旦担持したプレコート材がスラリーに溶出する懸念がない場合には、乾燥のみとすることもできるが、プレコート層の固定化をより確実にするために、乾燥の後、600～1450℃で固定化のための熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度は更に好ましくは、700～1400℃、特に好ましくは、900～1350℃である。600℃未満であると、固定化が不十分となり、1450℃を超えると母材（セラミックス基体）が溶損することがある。900～1350℃であれば、プレコート層が良好に固定化され、且つ経済効率もよい。

本発明の触媒体の実施の形態は、上述した実施の形態の触媒用担体に、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒である、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、またはそのいずれかを含有する触媒を担持したものである。このように、触媒用担体としてセラミックス基体の表面に、TiO<sub>2</sub>を30（質量%）以上含有するプレコート層を配設したものを使用し、その担体にアルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したため、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制できる。そのため、セラミックス基体が劣化し難い触媒体となる。

本実施の形態の触媒体に使用する触媒に少なくともアルカリ金属を含有する場合、アルカリ金属（元素ベース）が2（質量%）以上含有される場合に効果的で

あり、10（質量%）以上で顯著な効果が得られる。

（実施例）

＜コート液A 1～A 4調合＞

市販の酸化チタン粉末（塩素法、ルチル型、平均粒子径：0.6  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積：6  $\text{m}^2/\text{g}$ ）に市販の $\alpha$ アルミナ微粉末を添加し、有機バインダー（アニオン系水溶性高分子）及び水分を添加してポットミルにて湿式混合し、コート液A 1～A 4を調製した。酸化チタン粉末、 $\alpha$ アルミナ粉末及び有機バインダーの配合割合は、質量比で、酸化チタン粉末（40）： $\alpha$ アルミナ粉末（60）：有機バインダー（2）で水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加し、コート液A 1を調製した。更に酸化チタン粉末、 $\alpha$ アルミナ粉末及び有機バインダーの配合割合を、質量比で、酸化チタン粉末（70）： $\alpha$ アルミナ粉末（30）：有機バインダー（2）に調製したコート液A 2、酸化チタン粉末（100）：有機バインダー（2）に調製したコート液A 3、及び酸化チタン粉末（20）： $\alpha$ アルミナ粉末（80）：有機バインダー（2）に調製したコート液A 4、をそれぞれ調製した。

＜コート液B 1～B 3調合＞

市販の酸化チタン粉末（塩素法、ルチル型、平均粒子径：0.6  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積：6  $\text{m}^2/\text{g}$ ）に市販のチタニアゾル（石原産業（株）、商品名：STS 01）、及び水分を添加してポットミルにて湿式混合しコート液B 1、B 2及びコート液B 3を調製した。酸化チタン粉末とチタニアゾルの配合割合が質量比で、酸化チタン粉末（100）：チタニアゾル（TiO<sub>2</sub>換算、10）をコート液B 1、酸化チタン粉末（100）：チタニアゾル（TiO<sub>2</sub>換算、20）をコート液B 2、酸化チタン粉末（100）：チタニアゾル（TiO<sub>2</sub>換算、40）をコート液B 3とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

＜コート液C調合＞

市販の酸化チタン粉末（硫酸法、アナタース型、平均粒子径：0.15  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積：11  $\text{m}^2/\text{g}$ ）に、有機バインダー（アニオン系水溶性高分子）及び水分を添加して、ポットミルにて湿式混合しコート液Cを調製した。酸化

チタン粉末と有機バインダーの配合割合は質量比で、酸化チタン粉末（100）：有機バインダー（2）で水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

#### ＜コート液D 1～D 2調合＞

市販の酸化チタン粉末2種（塩素法、ルチル型、平均粒子径：0.6  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積：6  $\text{m}^2/\text{g}$ 、及び、硫酸法、アナタース型、平均粒子径：0.15  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積：11  $\text{m}^2/\text{g}$ ）に有機バインダー及び水分を添加して、ポットミルにて湿式粉碎しコート液D 1及びD 2を調製した。配合割合は質量比で、ルチル型酸化チタン粉末：アナタース型酸化チタン粉末：有機バインダー=70：30：2の液をコート液D 1、50：50：2の液をコート液D 2とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

#### ＜コート液E調合＞

市販の酸化チタン粉末（硫酸法、ルチル型、平均粒子径：0.2  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積：10  $\text{m}^2/\text{g}$ ）に有機バインダー（アニオン系水溶性高分子）及び水分を添加して、ポットミルにて湿式粉碎した。酸化チタン粉末と有機バインダーの配合割合は質量比で、酸化チタン粉末（100）：有機バインダー（2）とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

#### ＜コート液F調合＞

アルミナ粉末、酸化チタン粉末、カオリン粉末（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、及びマグネサイト粉末（ $\text{MgCO}_3$ ）を混合し、水分を添加してポットミルにて湿式粉碎し、コート液Fを調製した。配合割合は、質量比で、アルミナ粉末（4.0）：酸化チタン粉末（4.5）：カオリン粉末（5）：マグネサイト粉末（1.0）とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

#### ＜NO<sub>x</sub>吸蔵触媒担持用スラリーの調製＞

市販の $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末（比表面積：200  $\text{m}^2/\text{g}$ ）を、 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_6$ 水溶液と $\text{KNO}_3$ 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間混

合攪拌した後、乾燥、粉碎し、電気炉にて600°Cで3時間焼成した。こうして得られた (Pt + K) - プレドープ  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末に、市販のアルミナゾルと水分を添加して、再度ポットミルで湿式粉碎しウォッシュコート用スラリーを調製した。 $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒担持量が150 g/リットル (ハニカム単位体積当たり) である場合に、Ptが30 g/c ft (1.06 g/リットル) (ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの質量)、Kが20 (g/リットル) (ハニカム単位体積当たり、K元素ベースの質量) となるよう、混合浸漬の段階で調整した。アルミナゾルの添加量は、その固形分が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の10 (質量%) となる量とし、水分については担持し易い粘性となるよう適宜添加した。

#### <サンプル調製>

#### <実施例1>

先ず、コーチェライトハニカム担体 (隔壁厚: 6 mil (0.15 mm)、セル密度: 400 cps (62セル/cm<sup>2</sup>)、気孔率30%) を、コート液A 1に浸漬した。セル内の過剰なコート液を圧縮エアーで吹き払った後、担体を乾燥した。担持量は焼成後に70 (g/リットル) (ハニカム単位体積当たり) となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望量に到達しない場合は、到達するまで、浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られた担持乾燥体を電気炉にて950°Cで1時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前述のNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担持用スラリー (以下、「NO<sub>x</sub>吸蔵触媒スラリー」と称する) を担持して乾燥する工程を、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒担持量が焼成後に150 (g/リットル) に到達するまで必要に応じて繰り返した。その後、再度電気炉にて600°Cで1時間焼成し、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体1を得た (実施例1)。

#### <実施例2、3>

コート液A 1に代えてコート液A 2又はA 3を用いた以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体2a (コート液A 2) 及び2b (コート液A 3) を得た (実施例2、3)。

#### <実施例4、5、6>

コート液A 1に代えてコート液B 1、B 2又はB 3を用いた以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体3 a（コート液B 1）及び3 b（コート液B 2）及び3 c（コート液B 3）を得た（実施例4、5、6）。

＜実施例7、8、9＞

コート液A 3を所望量コートした後の焼成温度を700℃、1100℃又は1300℃にした以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体4 a（700℃）、4 b（1100℃）及び4 c（1300℃）を得た（実施例7、8、9）。

＜実施例10、11＞

コート液A 3のコート量を45 g／リットル（ハニカム単位体積当り）、及び120 g／リットルにした以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体5 a（45 g／リットル）及び5 b（120 g／リットル）を得た（実施例10、11）。

＜実施例12＞

コート液A 1に代えてコート液Cを用い、焼成温度を700℃とした以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体6を得た（実施例12）。

＜実施例13、14＞

コート液A 1に代えてコート液Cを用い、焼成温度を950℃又は1100℃で焼成した以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体7 a（950℃）及び7 b（1100℃）を得た（実施例13、14）。

＜実施例15、16＞

コート液A 1に代えてコート液D 1又はD 2を用いた以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒用担体8 a（D 1）及び8 b（D 2）を得た（実施例15、16）。

＜実施例17＞

コート液A 1に代えてコート液Eを用いた以外は実施例1と同様にしてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒担体9を得た（実施例17）。

＜実施例18＞

コーチェライトハニカム担体をコーティング材Fに浸漬して担持し、焼成後の担持量が70 g／リットルとなるよう調整し、1380℃で1時間焼成した以外

は実施例 1 と同様にして NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒担体 1 0 を得た（実施例 1 8）。

＜比較例 1＞

実施例 1 で用いた同じコーチェライトハニカム担体に、 NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒スラリーを担持して乾燥する工程を、 NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒担持量が 150 g／リットルとなるまで繰り返した。その後、電気炉にて 600 ℃で 1 時間焼成して、 NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 1 1 を得た（比較例 1）。

＜比較例 2＞

コート液 A 1 に代えてコート液 A 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 1 2 を得た（比較例 2）。

＜耐久試験＞

前述のようにして得た NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒体（実施例 1～1 8 及び比較例 1, 2）を電気炉にて、水分 10 % を共存させながら、 850 ℃で 30 時間加速耐久試験に供した。又参考例として何も担持しないコーチェライト担体を、同時に加速耐久試験に供した。

＜触媒体（セラミックス基体）劣化抑止効果評価＞

NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 1～1 0 及び比較例である NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 1 1, 1 2 について、外観観察及び電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久試験後の担体クラック発生の有無、多少を調査した。なお、クラック発生状況（程度）については、クラックの発生が全く認められなかったものを 0 とし、実用上問題のあるような大きなクラックが発生したものを 1 0 として、クラックの発生程度を 1 1 段階で評価した。更に初期及び耐久試験後の抗折強度を測定し、抗折強度低下率を比較検討した。抗折強度試験には、抗折強度試験機を使用した。測定条件は、 3 点曲げ、スパン 35 mm、試料形状： 8 セル（幅）× 5 セル（高さ）× 50 mm（長さ L）とした。結果を表 1 に示す。

抗折強度低下率は下記の式により求めた。

$$\text{抗折強度低下率 (\%)} = ((\text{初期抗折強度値} - \text{耐久試験後抗折強度値}) / \text{初期抗折強度値}) \times 100$$

$$\text{抗折強度値 (kgf/mm}^2) = (1.5 \times W \times L) / B \times H \times H$$

W：荷重 (kg)、L：スパン (mm)、B：ハニカム幅 (mm)、H：ハニカム高さ (mm)

ム高さ (mm)。

実施例 1 ~ 1 8、比較例 1, 2 及び参考例の評価結果を表 1 に示す。

(表 1)

	クラック発生程度	抗折強度低下率 (%)
実施例 1	5	50
実施例 2	2	31
実施例 3	1	18
実施例 4	1	11
実施例 5	1	5
実施例 6	2	15
実施例 7	3	33
実施例 8	1	20
実施例 9	1	18
実施例 10	4	39
実施例 11	1	16
実施例 12	5	53
実施例 13	4	45
実施例 14	4	40
実施例 15	3	31
実施例 16	4	45
実施例 17	2	23
実施例 18	4	35
比較例 1	9	72
比較例 2	8	68
参考例	0	0

表1より、プレコート層が、酸化チタン（ $TiO_2$ ）を30（質量%）以上含有することにより、クラック発生及び強度低下を抑制することができる。また、ルチル型 $TiO_2$ を含有すると、よりクラック発生及び強度低下を抑制することができる。ことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

上述したように、本発明の触媒用担体によれば、セラミックス基体の表面に、酸化チタン（ $TiO_2$ ）を30（質量%）以上含有するプレコート層を配設したため、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したときに、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制できる。そのため、セラミックス基体が劣化し難くなる。そして、本発明の触媒体は、触媒用担体としてセラミックス基体の表面に、 $TiO_2$ を30（質量%）以上含有するプレコート層を配設したものを使用し、それにアルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したため、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制でき、セラミックス基体が劣化し難くなる。

## 請求の範囲

1. セラミックスを主成分とするセラミックス基体と、その表面に配設されたプレコート層とを有する触媒用担体であって、  
前記プレコート層が、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を 30 (質量%) 以上含有することを特徴とする触媒用担体。
2. 前記  $TiO_2$  の少なくとも一部が、ルチル型  $TiO_2$  である請求項 1 に記載の触媒用担体。
3. 前記ルチル型  $TiO_2$  の、前記  $TiO_2$  に対する含有割合が、50 (質量%) 以上である請求項 2 に記載の触媒用担体。
4. 単位体積当たりの前記プレコート層の質量 (プレコート層の質量/触媒用担体の体積) が 5 ~ 200 (g/リットル) である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒用担体。
5. 前記セラミックスが、コーチェライトである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の触媒用担体。
6. 前記セラミックス基体が、ハニカム構造体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒用担体。
7. 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の触媒用担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持した触媒体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08713

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/06, B01D53/94, B01J23/58, B01J32/00, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1095702 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 02 May, 2001 (02.05.01), Claims 1, 3; examples & WO 00/283 A1 Claims 1, 3; examples	1-7
X	EP 1078678 A2 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 28 February, 2001 (28.02.01), Claims 8, 16; Par. Nos. [0019], [0050], [0051]; Fig. 9 & JP 2001-129402 A Claim 1; Par. Nos. [0023], [0029], [0030]; Fig. 3 & US 6537946 B1	1, 4-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 September, 2003 (29.09.03)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP03/08713
---

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-95968 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 02 April, 2002 (02.04.02), Claim 1; Par. Nos. [0014], [0016], [0017], [0020] (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B01J21/06, B01D53/94, B01J23/58, B01J32/00  
F01N3/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B01J21/00-38/74

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	E P 1095702 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 2001. 05. 02, 請求項1, 請求項3, Examples & WO 00/283 A1, 請求項1, 請求項3, 実施例	1-7
X	E P 1078678 A2 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2001. 02. 28, 請求項8, 請求項16, [0019], [0050], [0051], Fig. 9 & J P 2001-129402 A, 請求項1, 【0023】 , 【0029】 , 【0030】 , 【図3】 & U S 6537946 B1	1, 4-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2002-95968 A (トヨタ自動車株式会社) 2002. 04. 02, 請求項1, 【0014】, 【0016】, 【0017】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-7